



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102014023492-6 A2

(22) Data do Depósito: 22/09/2014

(43) Data da Publicação: 12/04/2016

(RPI 2362)



(54) **Título:** COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA EXPANDIDA, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO, NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO, USO DO NANOCOMPÓSITO, E, ARTIGO POLIMÉRICO

(51) **Int. Cl.:** C08L 23/04; C08J 9/06; B82B 3/00

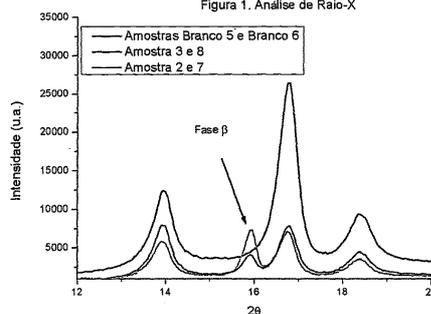
(73) **Titular(es):** BRASKEM S.A., UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) **Inventor(es):** ANA PAULA DE AZEREDO, RENAN DEMORI, SUSANA ALCIRA LIBERMAN, RAQUEL SANTOS MAULER

(74) **Procurador(es):** KASZNAR LEONARDOS PROPRIEDADE INTELECTUAL

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA EXPANDIDA, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO, NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO, USO DO NANOCOMPÓSITO, E, ARTIGO POLIMÉRICO. A presente invenção descreve uma composição expandida compreendendo nanotubos de haloisita em matrizes poliméricas e um processo de expansão de poliolefinas para a obtenção de nanocompósitos apropriados para moldagem de artigos com alta resistência mecânica, excelente acabamento superficial e reciclabilidade, com melhoramento do isolamento térmico.

Figura 1. Análise de Raio-X



“COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA EXPANDIDA, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO, NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO, USO DO NANOCOMPÓSITO, E, ARTIGO POLIMÉRICO”

#### CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção descreve uma composição expandida de poliolefinas, ramificadas ou não, com menor condutividade térmica e um processo de expansão de poliolefinas com haloisita para obtenção de nanocompósitos.

#### DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

[0002] A nanotecnologia é considerada atualmente uma disciplina promissora para diversas áreas e, conseqüentemente, encontra-se em contínuo desenvolvimento em busca de melhor desempenho e valor agregado. Um de seus campos de aplicação e de elevado impacto tecnológico consiste na preparação de materiais, comumente denominados nanocompósitos, nos quais a interação entre os componentes ocorre em escala nanométrica ou molecular.

[0003] Os nanocompósitos são materiais híbridos em que um de seus componentes serve de matriz, onde se encontram dispersas as partículas do segundo componente de natureza orgânica ou inorgânica e de dimensões nanométricas, comumente chamadas de nanopartículas ou nanocargas, bem distribuídas na matriz.

[0004] Os materiais assim obtidos apresentam propriedades diferenciadas, encontrando aplicação nas mais diversas áreas tecnológicas, tais como catálise, na indústria farmacêutica e alimentícia, eletrônica, automobilística, dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos, entre outras.

[0005] Neste sentido, observa-se que a incorporação de cargas inorgânicas nanométricas em matrizes poliméricas promove um aumento na resistência mecânica, dureza e estabilidade térmica dos polímeros, bem como a melhoria nas suas propriedades físicas como resultado da sinergia existente

entre os diferentes componentes empregados. No caso da moldagem por injeção de microcélulas, as nanocargas aumentam a quantidade de células na matriz e a homogeneidade do tamanho das células formadas.

[0006] Os estudos de preparação e caracterização dos nanocompósitos, bem como as interações e os efeitos que ocorrem a nível molecular têm sido explorados na tentativa de se obter materiais aperfeiçoados e melhor direcionados para a aplicação a que se destinam. Conforme a aplicação pretendida, podem ser empregados diversos tipos de cargas que diferem entre si como, por exemplo, nas propriedades morfológicas, na resistência térmica ou na reatividade química. Entre as cargas mais comumente utilizadas em nanocompósitos de matriz polimérica encontram-se os argilominerais, os carbonatos, os sulfatos, os aluminossilicatos e os óxidos metálicos.

[0007] Dentre o grupo de argilominerais encontra-se a haloisita, um argilomineral aluminossilicato do grupo caulim. Nanotubos de haloisita (HNT) têm ganhado interesse na fabricação de nanocompósitos de poliolefinas porque se apresentam naturalmente na forma de nanotubos ocos e são abundantes na natureza.

[0008] Assim, a incorporação de nanotubos de haloisita em matrizes poliméricas contendo, por exemplo, o polipropileno (PP) ramificado pode resultar no aumento do desempenho das formulações microcelulares, ou seja, apresentar incremento da resistência extensional da matriz e reduzir a anisotropia (formato) das células formadas durante a expansão por injeção de microcélulas. Sabe-se que o polipropileno ramificado, por apresentar ramificações longas, exibe maior resistência à elongação, o que melhora sua performance em processos onde a deformação elongacional está presente, como durante o processo de expansão.

[0009] No estado da técnica, a moldagem por injeção de polipropileno com cargas minerais é comumente usada para variados fins. Os documentos de patente US 2011/0057355 e US2002/0135102 mostram o uso de carga

como agente de reforço e também como aumento do desempenho durante a moldagem injeção de PP. No entanto, nos documentos citados foram relatadas apenas a melhoria no acabamento superficial do artefato produzido, bem como a redução do tempo de ciclo durante a moldagem.

[00010] O documento US2010/0310802 descreve o uso de uma formulação para expansão de polipropileno com argila montmorilonita (MMT) com o objetivo de melhorar a expansão da matriz. Neste documento, é possível verificar que a adição de carga aumentou a viscosidade extensional do PP e assim produziu espumas com maior homogeneidade na distribuição de tamanho de células. Este efeito é conhecido como redução da anisotropia das células, na qual a razão de aspecto (quando olhada por um microscópio eletrônico) encontra-se na faixa de ordem 1, o que significa que as células formadas e dispersas na matriz se apresentam mais circulares e similares dentre si.

[00011] Os estudos de espumas poliméricas publicados até o momento mostram que a capacidade de isolamento térmico está diretamente associada à densidade de células, anisotropia e distribuição das células na matriz polimérica. Quando as células formadas possuem razão de aspecto na ordem de 1, esta apresenta-se no formato circular, assim quaisquer modo de medida, perpendicular ou axial ao sentido da expansão a qual o material for submetido, mostra o mesmo resultado de condutividade térmica. Quando se trata de células alongadas, razão de aspecto maior que 1, a medida da condutividade térmica é afetada, podendo o mesmo perder a propriedade de isolamento térmico.

[00012] No documento US 2013/8557884 é descrita uma tecnologia em que se aumentou o efeito de isolamento térmico em espumas poliméricas rígidas de PS (poliestireno) obtidas por extrusão. O uso de um novo desenho de ferramenta durante a extrusão foi então sugerido com o objetivo de reduzir a anisotropia das células. Desta forma, as células da espuma formada

apresentaram razão de aspecto na ordem de 1 e a condutividade térmica medida apresentou-se reduzida.

[00013] Ameli e colaboradores (2014) publicaram um trabalho em que foi estudada a condutividade térmica de espumas de poli(acido láctico) (PLA) com nanopartículas de argila montmorilonita Cloisite 30B (C30B) (com teor de 5%) e talco (teor de 5%) obtidas por moldagem por injeção. No estudo, verificou-se que as medidas de condutividade térmica para as formulações expandidas com densidade na faixa de  $0,5 \text{ g/cm}^3$  aumentaram com a adição de argila C30B em 2%, sendo que com a adição de talco o aumento ficou em 6%. Desta forma, não houve aumento do efeito de isolamento térmico utilizando a nanocarga do tipo montmorilonita. Este estudo, publicado na revista Composites Science and Technology 90, 2014, 88- 95p, e traz uma relevante contribuição para o estado da técnica, pois os autores compararam o uso de um argilomineral nanoparticulado comercial com o talco.

[00014] O documento patente US 2002/6479156 apresenta a formulação de nanocompósito para aplicação em isolamento térmico. Foram utilizados 35% de nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) nas formulações; porém, não foram apresentadas as medidas de condutividade térmica dentre seus exemplos.

[00015] Frente ao exposto, conclui-se que apesar das diversas publicações de estudos descrevendo o uso de aluminossilicatos tubulares e haloisita no preparo de nanocompósitos, nenhum documento do estado da técnica ensina a preparação de nanocompósitos, a partir de nanotubos de haloisita incorporados a uma matriz polimérica, compreendendo a expansão de poliolefinas e menor condutividade térmica.

#### OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[00016] A presente invenção tem por objetivo uma composição polimérica expandida compreendendo:

- (i) 100 pcr de poliolefina;
- (ii) de 0,1 a 0,5 pcr de antioxidante,

- (iii) de 0,1 a 80 pcr de agente expensor,
  - (iv) de 0,2 a 20 pcr de haloisita,
- em relação ao total de massa da poliolefina.

[00017] A presente invenção tem também por objetivo um processo para obtenção de nanocompósito polimérico compreendendo as seguintes etapas:

(a) Inserir a poliolefina, o antioxidante e a haloisita em uma extrusora;

(b) Peletizar a mistura obtida na etapa (a);

(c) Adicionar o agente de expansão à mistura obtida na etapa

(b); e

(d) Moldar a mistura resultante das etapas (a) – (c).

[00018] Ainda, a presente invenção tem por objetivo um nanocompósito polimérico que apresenta condutividade térmica entre 0,005 e 0,12  $W.m^{-1}K^{-1}$  e densidade aparente entre 0,3 e 0,7  $g.cm^{-3}$ .

[00019] Finalmente, a presente invenção tem por objetivo o uso do nanocompósito definido para aplicação de artigos no segmento de calçados, espumas rígidas e flexíveis, painéis expandidos, embalagens, indústria automotiva, construção civil, aeronáutica e naval bem como em artigos de isolamento térmico.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

[0001] A presente invenção será, a seguir, mais detalhadamente descrita com base em um exemplo de execução representado pelas figuras abaixo:

- Figura 1 – análise de raio X; e

- Figura 2 – análise de DSC das amostras microcelulares.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[00021] A presente invenção descreve uma composição polimérica expandida compreendendo:

(i) 100 pcr de poliolefina;

(ii) de 0,1 a 0,5 pcr de antioxidante, em relação à massa da

poliolefina;

(iii) de 0,1 a 80 pcr de agente expensor, em relação à massa da poliolefina;

(iv) de 0,2 a 20 pcr de haloisita, em relação à massa da poliolefina.

[00022] A referida composição é capaz de proporcionar a expansão da matriz polimérica, bem como o aumento de suas propriedades mecânicas e reológicas, e ainda a redução da condutividade térmica da matriz polimérica.

As significativas propriedades reológicas extensionais e o alto nível de expansão das poliolefinas derivadas da composição ora revelada proporcionam maior resistência no fundido, bem como de suas blendas. Ou seja, tais resinas e/ou blendas apresentam densidade de células entre  $10^4$  e  $10^9$  células por centímetro cúbico de material expandido (nanocompósito), além de excelente acabamento superficial e incremento nas propriedades mecânicas. O nanocompósito polimérico obtido na composição revelada na presente invenção é expandido preferencialmente por moldagem por injeção e é apropriado para a fabricação de artigos ou artefatos poliméricos celulares compreendendo ditos nanocompósitos expandidos.

[00023] Entre as vantagens da composição ora revelada, podem ser citados a diminuição da condutividade térmica e, portanto, o consequente aumento do isolamento térmico.

[00024] O artigo polimérico descrito nesta invenção é obtido preferencialmente por meio de processo de moldagem por injeção de microcélulas. Assim, a partir da presente composição, é possível fabricar uma variedade de artigos poliméricos para a indústria automotiva, de calçados, espumas rígidas e flexíveis, painéis expandidos, embalagens e também para a indústria de construção civil, aeronáutica e naval. Os materiais obtidos por meio da presente composição possuem excelente acabamento superficial, excelente processabilidade e reciclabilidade.

[00025] Assim, o processo para obtenção de nanocompósitos a partir da composição revelada na presente invenção compreende as seguintes etapas:

- (a) Misturar fisicamente a poliolefina, o antioxidante e a haloisita;
- (b) Inserir a mistura obtida na etapa (a) em uma extrusora;
- (c) Peletizar a mistura obtida na etapa (b);
- (d) Adicionar o agente de expansão à mistura obtida na etapa (c); e
- (e) Moldar a mistura resultante das etapas (a) – (d).

[00026] A etapa (a) é opcionalmente realizada de modo a misturar manualmente a poliolefina (preferencialmente em estado sólido), o antioxidante e a haloisita. Como é uma etapa opcional, é previsto na presente invenção que os componentes da composição sejam adicionados diretamente na extrusora.

[00027] Assim, mais preferencialmente, o processo para obtenção de nanocompósitos a partir da composição revelada na presente invenção compreende as seguintes etapas:

- (a) Inserir a poliolefina, o antioxidante e a haloisita em uma extrusora;
- (b) Peletizar a mistura obtida na etapa (a);
- (c) Adicionar o agente de expansão à mistura obtida na etapa (b); e
- (d) Moldar a mistura resultante das etapas (a) – (c).

[00028] Na presente invenção, entende-se por poliolefina qualquer polietileno e seus copolímeros e/ou polipropileno e seus copolímeros, polipropileno ramificado ou enxertado, ou mesmo copolímeros de etileno-octeno, bem como misturas dentre os mesmos. Adicionalmente, é possível a utilização de blendas compreendendo polipropileno de cadeia linear com polipropileno ramificado, ou mistura entre polipropileno linear com

copolímero elastomérico ramificado ou polietileno ou ainda blendas compreendendo polipropileno ramificado com qualquer outra poliolefina com teores de polipropileno ramificado que podem variar de 10 a 80 pcr do total da blenda.

[00029] Preferencialmente a poliolefina utilizada está em estado sólido e possui 100 partes por cem de resina (pcr) de polipropileno linear ou 100 pcr de polipropileno ramificado, sendo que, mais preferencialmente, a poliolefina é uma blenda entre polipropileno linear com polipropileno ramificado, em quantidade de polipropileno ramificado que pode variar de 10 a 50 pcr do total de polipropileno linear. O índice de fluidez da poliolefina utilizada pode variar entre 0,1 g/10min e 80 g/10min (medido à temperatura de 230°C com carga de 2,16 Kg).

[00030] Por antioxidante entende-se qualquer mistura de antioxidante fosfito e antioxidante fenólico. Na presente invenção, dita mistura equivale a 2:1 em massa de um fosfito e de um antioxidante fenólico. A quantidade de antioxidante (mistura) pode variar de 0,1 a 0,5 pcr, preferencialmente 0,15 pcr em relação à massa da poliolefina utilizada.

[00031] Por agente de expansão entende-se qualquer agente de expansão químico e/ou físico, bem como a mistura dentre estes. Agente de expansão químico compreende compostos orgânicos ou inorgânicos, tais como bicarbonato de sódio, azodicarbonamida, azobisformamida, diazendicarboxamida, ácido succínico, bem como a mistura dentre estes, em quantidade que pode variar de 0,1 a 15 pcr do total da matriz polimérica. Preferencialmente, o agente expensor químico utilizado é azodicarbonamida em quantidade que pode variar de 3 a 10 pcr do total da matriz polimérica. Misturas entre agentes químico/químico podem variar dentre 0,1 a 50% entre os agentes químicos citados. Por outro lado, agentes expansores físicos compreendem gás carbônico (CO<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> supercrítico, nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>), butano gasoso ou metano gasoso, bem como a mistura dentre estes, em

quantidade que pode variar de 0,1 a 15 pcr do total da matriz polimérica. Preferencialmente, o agente expensor físico utilizado é gás carbônico em quantidade que pode variar de 3 a 10 pcr do total da matriz polimérica. No caso de uso de agente de expansão físico, o mesmo deve ser adicionado no canhão da máquina com o uso de bico injetor de gás. Misturas dentre agente químico/físico podem variar entre 0,1 a 50% entre os tipos de agentes químicos e físicos. É também prevista pela presente invenção a mistura dentre agente físico/físico que, por sua vez, pode variar entre 0,1 a 50% entre os tipos de agentes físicos.

[00032] A presente invenção prevê ainda o uso opcional de um catalisador, quando da utilização de agente de expansão químico, para reduzir a faixa de temperatura de ação do agente químico de expansão, compreendendo compostos de óxidos metálicos. Preferencialmente o catalisador utilizado é óxido de zinco, em quantidade que pode variar de 0,1 a 7% em relação ao teor de agente de expansão químico utilizado. Preferencialmente, a quantidade de óxido de zinco é de 3%.

[00033] Ademais, agentes compatibilizantes podem ser opcionalmente adicionados à composição revelada na presente invenção, desde que apresentem característica polar e natureza não iônica. Neste caso, os agentes compatibilizantes são adicionados juntamente com os outros componentes para mistura manual ou diretamente na extrusora. A quantidade de agentes compatibilizantes, tal como o polipropileno enxertado com anidrido maleico e/ou tensoativos, pode variar na proporção entre 0,5:1 e 2:1 com a proporção entre a massa total da haloisita e o agente compatibilizante adicionados na composição. Preferencialmente, a quantidade de agentes compatibilizantes é de 2:1, (haloisita:tensoativo).

[00034] Por haloisita entende-se qualquer aluminossilicato natural não modificado e não purificado, ou sintético e modificado, purificado ou não. Preferencialmente, a haloisita utilizada na presente invenção está na forma de

partículas nanométricas, mais preferencialmente na forma de nanotubos em faixas de granulometria que podem variar entre 50 e 70  $\text{m}^2/\text{g}$  e densidade entre 2 e 3  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Entende-se por partículas nanométricas aquelas que possuem dimensões com ordem de grandeza na faixa de  $10^{-9}$  metros. O teor de haloisita pode variar de 0,2 a 20 pcr do total de poliolefina utilizada, sendo preferencial a quantidade de 0,5 a 10 pcr.

[00035] Quando da realização da etapa (b) do processo para a obtenção do nanocompósito a partir da composição revelada na presente invenção, a mistura ocorre preferencialmente em extrusora dupla-rosca, utilizando temperatura de processamento da poliolefina para que o polímero se mantenha no estado fundido. No caso do PP ramificado puro ou da blenda de PP linear com PP ramificado, a temperatura de processamento ocorre preferencialmente entre 180 e 240°C.

[00036] Ao final da etapa de extrusão, a mistura obtida caracteriza-se por ser um nanocompósito de aluminossilicato nanotubular não expandido e, então, passa por um peletizador. Em seguida, é adicionado agente expensor ao nanocompósito obtido a fim de proporcionar condições para que o mesmo possa expandir-se na etapa de moldagem por injeção. Por fim, obtém-se um nanocompósito expandido moldado na forma de artigo ou artefato polimérico de interesse a ser comercializado.

[00037] Conforme descrito anteriormente, a expansão da poliolefina é realizada por meio da utilização de agentes de expansão e, particularmente, dita poliolefina expandida é apropriada para moldagem por injeção, preferencialmente para a moldagem por injeção de espumas microcelulares, processo amplamente divulgado no estado da técnica. O tipo, bem como a quantidade, de agente expensor utilizado para a expansão da poliolefina é determinado considerando a quantidade de gás que o agente expensor é capaz de produzir (no caso de agente expensor químico), a razão de expansão ou mesmo de acordo com as propriedades físicas de interesse.

[00038] A temperatura de processamento durante a moldagem por injeção pode variar de acordo com a escolha do agente de expansão, do modelo do artigo a ser fabricado ou do tamanho da máquina utilizada. Temperaturas típicas utilizadas em moldagem por injeção de poliolefinas podem ser utilizadas. No caso do PP ramificado puro ou da blenda de PP linear com PP ramificado, a temperatura para moldagem por injeção utilizada é de 180 a 240°C.

[00039] A razão de expansão do nanocompósito polimérico pode ser controlada pela temperatura de processamento ou pelos parâmetros típicos de um processo de moldagem por injeção, como velocidade e teor de agente de expansão durante a moldagem por injeção. A razão de expansão ocorre preferencialmente na faixa de 1,5 a 6 vezes em relação à densidade inicial do nanocompósito não expandido, ou seja, antes de o mesmo ter passado pela etapa de moldagem.

[00040] O bico de injeção valvulado, as válvulas controladoras de fluxo de injeção ou as válvulas injetoras de gás podem ser utilizados para controlar a razão de expansão do nanocompósito polimérico na etapa de moldagem por injeção.

[00041] A expansão do nanocompósito, de acordo com a presente invenção, possui balanço adequado entre propriedades físicas e expansividade, permitindo a moldagem por injeção em moldes com cavidades de espessura fina ou larga. Além disso, a composição ora revelada gera um nanocompósito com condutividade térmica entre 0,005 e 0,12, o que o torna apropriado para moldagem por injeção de artigos leves e expandidos, com alta resistência mecânica, excelente acabamento superficial e reciclabilidade.

[00042] Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar claramente os avanços técnicos obtidos, são apresentados a seguir exemplos não limitantes da presente invenção. Os resultados obtidos foram comparados com o uso de talco (carga inorgânica comumente utilizada para

fins de aumento de propriedades físicas, mecânicas e redução da anisotropia de células em espumas poliméricas) para mostrar os avanços e as vantagens do uso de nanotubos de haloisita.

### EXEMPLOS

[00043] A poliolefina utilizada foi misturada fisicamente, à temperatura de 25°C, com antioxidante Irganox B215, com a haloisita. Essa mistura foi processada em extrusora de rosca dupla co-rotatória Coperion, modelo ZSK18K38, com diâmetro de 18 mm e L/D = 38. A temperatura de processamento foi de 190°C, com rotação das roscas de 200 rpm, com torque na extrusora de 70% do torque máximo da mesma. Após a extrusão, a mistura foi granulada/peletizada e, então, obteve-se o nanocompósito não expandido.

[00044] Depois de obtido o nanocompósito não expandido, a este foi adicionado agente químico de expansão e catalisador, para em seguida ser moldado por injeção para a obtenção do artigo ou artefato expandido polimérico.

[00045] As propriedades mecânicas dos nanocompósitos e artigos poliméricos preparados nos Exemplos foram avaliadas a partir de corpos de prova moldados por injeção microcelular a partir das seguintes normas/metodologias:

- Rigidez: análise mecânico-dinâmicas (DMA)
- Densidade aparente: seguindo a norma ASTM D3575.
- Condutividade térmica: seguindo a norma ISO 22007-2.
- Análise do comportamento de fusão e cristalização da matriz polimérica (DSC)
- Densidade de células na matriz expandida.
- Medida de difração de raios-X

[00046] As propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura efetuada em um

sistema Thermal Analysis Instruments (DSC), utilizando-se as seguintes condições: as amostras foram submetidas a aquecimento de 30°C a 200°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Na temperatura desejada, as amostras foram mantidas por 5 minutos e resfriadas até 30°C, na mesma taxa, em atmosfera de nitrogênio. O ciclo foi repetido e os valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o teor de cristalinidade ( $X_c$ ) foram obtidos no primeiro ciclo. Para o cálculo de teor de cristalinidade, foi utilizado como referência o valor do PP 100% cristalino de 190 J/g.

[00047] A condutividade térmica foi medida em um equipamento Hot Disk TPS-1500 conforme a norma ISO 22007-2, método transiente com disco aquecido (TPS). O diâmetro do sensor utilizado foi de 9.868 mm, a potência aplicada foi de 0,8 W e o tempo de medida de 20s no modo *standard*. Todas as medidas foram realizadas em duplicata.

[00048] As análises mecânico-dinâmicas (DMA) foram realizadas em um aparelho T.A modelo QA800 operando em modo de *single cantilever* com dimensões aproximadas de 12,00 x 7,00 x 13,75 mm. As medidas foram realizadas com frequência de 1 Hz e amplitude da deformação de 0,02%. As amostras, obtidas por corte à laser do corpo de prova expandido, foram analisadas em perfil de temperatura na faixa de -30°C até 130°C com taxa de aquecimento de 3°C/min.

[00049] A densidade de células ( $N_0$ ), que se caracteriza pelo número de células por unidade de volume ( $\text{cm}^3$ ) da espuma, foi determinada usando a seguinte expressão:

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} (\rho_s / \rho_f)$$

onde:

$n$ : número de células presentes na micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV);

$A$ : área da micrografia, em  $\text{cm}^2$ ;

$\rho_s$ : densidade da poliolefina;

$\rho_f$ : densidade da amostra microcelular.

[00050] As medidas de difração de raios-X foram realizadas em radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com filtro de comprimento de onda de  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  em um Difratorômetro Siemens D-500. As condições de análise utilizadas foram: ângulo inicial =  $2^\circ$ , ângulo final =  $45^\circ$ , passo =  $0,05^\circ$  e tempo por ponto = 2s.

[00051] Os resultados dos testes são mostrados nas Tabelas 1 e 2 adiante. Os componentes mencionados nas referidas Tabelas correspondem aos seguintes produtos:

- **Poliolefinas:**

- Homopolímero de polipropileno (PP) na forma de grânulos porosos e índice de fluidez de 10g/10min ( $230^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$ ), densidade de  $0,905 \text{ g/cm}^3$ ;

- Polipropileno ramificado com maior resistência no fundido (PPHMS) na forma de pellets, com índice de fluidez de 3,5 g/10min ( $230^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$ ), densidade de  $0,905 \text{ g/cm}^3$ .

- Copolímero ramificado Poli(etileno-co-octeno) (POE) na forma de pellets com índice de fluidez de 30 g/10min ( $230^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$ ), densidade de  $0,870 \text{ g/cm}^3$ .

- **Carga Inorgânica:**

- Nanotubos de Haloisita, argilomineral do grupo do caulim com área superficial de  $64 \text{ m}^2/\text{g}$  e densidade de  $2,53 \text{ g/cm}^3$ .

- Talco com densidade de  $0,75 \text{ g/cm}^3$  e área superficial mínima de  $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e com 0,1% de retenção de partículas em peneira de 325 mesh ( $45 \mu\text{m}$ ).

- **Agente Expansor e Catalisador:**

- Agente expansor azodicarbonamida (ACA).

- Catalisador óxido de zinco (ZnO).

[00052] Para facilitar o entendimento da presente invenção, bem como mostrar os avanços tecnológicos da aplicação de nanotubos de haloisita em

espumas microcelulares de PP, os mesmos resultados apresentados nos exemplos foram comparados com a amostra de PP/poliolefina ramificada (Amostras Branco1 e Branco6 – sem carga) e misturas entre PP/poliolefina ramificada com o uso de micropartículas de talco.

[00053] A Tabela 1 apresenta os exemplos comparativos dentre as blendas de PP com teor fixo de 20 pcr de copolímero de etileno-octeno (POE), bem como dentre a adição de carga haloisita ou talco. Neste caso, a densidade aparente do material microcelular produzido com haloisita mostrou-se na mesma faixa das amostras sem carga, Amostra Branco1, com haloisita nas Amostras 2 e 3, ou com talco nas Amostras 4 e 5.

**TABELA 1**

Composições	Amostras				
	Branco1	2	3	4	5
PP (pcr)	100	100	100	100	100
POE (pcr)	20	20	20	20	20
PPHMS (pcr)	0	0	0	0	0
Haloisita (pcr)	0	0,5	3	0	0
Talco (pcr)	0	0	0	0,5	3
Densidade Aparente (g.cm <sup>-3</sup> )	0,57	0,58	0,57	0,56	0,57
Densidade de Células (.10 <sup>4</sup> células.cm <sup>-3</sup> )	3,61	10,6	4,23	15,7	22,6
Propriedades Térmicas					
Tm (°C)	166	165	166	164	164
Tc (°C)	118	125	124	126	124
Xc (%)	33	33	29	32	34
Condutividade térmica (W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,10	0,12	0,12	0,13	0,14

[00054] A densidade de células aumentou com adição de haloisita na matriz microcelular na faixa de 193% (Amostra 2) e cerca de 17% para Amostra 3 em comparação com a Amostra Branco1. Os compósitos com talco tiveram aumento ainda maior na densidade de células (336% para o composto com 0,5 pcr e 527% para 3 pcr). Sabe-se que quanto maior a densidade de células, menor a condutividade térmica. Percebe-se, porém, que os compósitos com haloisita apresentaram condutividade térmica menor que os compósitos contendo talco, mesmo com uma menor densidade de células, o que evidencia a vantagem do uso de haloisita nas peças expandidas.

[00055] As amostras microcelulares com o uso de haloisita (Amostras 2 e 3) apresentaram redução dos valores médios de condutividade térmica de,

ao menos, 8% quando comparadas com o uso de talco (Amostras 4 e 5).

[00056] A Tabela 2 apresenta exemplos comparativos dentre as blendas de PP com teor fixo de 20 pcr de polipropileno ramificado com maior resistência no fundido (PPHMS), Amostra Branco6, bem como dentre a adição de carga haloisita ou talco, correspondendo as Amostras 7 a 10.

**TABELA 2**

Composições	Amostras				
	Branco6	7	8	9	10
PP (pcr)	100	100	100	100	100
POE (pcr)	0	0	0	0	0
PPHMS (pcr)	20	20	20	20	20
Haloisita (pcr)	0	0.5	3	0	0
Talco (pcr)	0	0	0	0.5	3
Densidade Aparente (g.cm <sup>3</sup> )	0.64	0.62	0.58	0.53	0.59
Densidade de Células (.10 <sup>4</sup> células.cm <sup>-3</sup> )	4,88	8,93	11,6	13,4	18,8
Rigidez específica (MPa.cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> )	176	183	125	182	179
<b>Propriedades Térmicas</b>					
Tm (°C)	164	165	163	163	164
Tc (°C)	126	128	129	130	129
Xc (%)	39	43	31	32	33
Condutividade térmica (W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.11	0.12	0.09	0.12	0.15

[00057] Pela Tabela 2 é possível observar que a densidade de células aumentou com adição de haloista na matriz microcelular na faixa de 82% para a Amostra 7 e aproximadamente 137% para a Amostra 8, em comparação com a Amostra Branco6.

[00058] No caso do uso de talco, o uso de 3 pcr apresentou aumento na condutividade térmica em +36% para a Amostra 10 em relação a Amostra Branco6.

[00059] Na comparação entre os valores de condutividade térmica, a haloisita apresentou redução de -66% (Amostra 8) quando comparada ao talco (Amostra 10). Assim, a haloisita mostra evidente incremento na propriedade de isolamento térmico para as formulações microcelulares citadas nos exemplos da presente invenção.

[00060] Para os exemplos com talco (Amostras 4, 5, 9 e 10), a condutividade térmica dos artigos microcelulares mostrou-se maior do que os artigos com haloisita (Amostras 2, 3, 7 e 8). Portanto, a relação entre

densidade de células e condutividade térmica mostra evidente melhoramento que a haloisita traz nos artigos microcelulares. Assim, é possível concluir que o uso da composição ora revelada, utilizando haloisita, torna possível alterar/melhorar a condutividade térmica do artigo expandido sem alterar a sua densidade aparente.

[00061] A adição de haloisita (Amostras 2, 3, 7 e 8) na composição revela um comportamento de nucleação de células e cristais da matriz polimérica com maior eficiência do que nas Amostras Branco1 e Branco6, pois promove a formação de cristais beta na matriz (Figuras 1 e 2), reduzindo a razão de aspecto da célula para 1, bem como aumentando a velocidade de formação e estabilização da célula na matriz, durante a expansão, evitando o colapso das mesmas.

[00062] O resultado de raio-X (Figura 1) e a análise de DSC (Figura 2) comprovam evidente formação da fase cristalina beta da matriz nas amostras com haloisita. Desta forma, as Amostras 2, 3, 7 e 8 mostram aumento em relação às propriedades mecânicas das Amostras Branco1 e/ou Branco6. Na comparação entre as amostras microcelulares com 0,5 pcr de haloisita (Amostras 2 e 7) ou 3 pcr (Amostras 3 e 8), a adição de 0,5 pcr de haloisita resulta em maior formação de fase cristalina beta na matriz, e, desta forma, maiores propriedades alcançadas.

[00063] Por se apresentar naturalmente como um nanotubo oco, o teor de vazio presente na haloisita atua como isolante térmico interferindo positivamente nos valores de condutividade térmica, pois aumenta o teor de vazio da composição. Neste caso, a adição de 0,5 pcr ou 3 pcr nas composições pode estabilizar e até reduzir os valores de condutividade térmica, mostrando melhoramento no isolamento térmico dos artigos microcelulares.

[00064] Portanto, frente aos resultados dos exemplos apresentados, ficam evidentes as melhorias nas propriedades físicas e mecânicas de artigos

expandidos microcelulares utilizando haloisita. Em relação às Amostras Branco1 ou Branco6, as amostras com adição de haloisita mostra evidente aumento nas propriedades mecânicas e físicas.

[00065] A expansão dos nanocompósitos de haloisita com poliolefinas ramificadas ou blendas entre poliolefinas lineares e poliolefinas ramificadas, como revelado na presente invenção, mostra excelente desempenho na moldagem por injeção, bem como balanço adequado entre propriedades mecânicas, térmicas e de isolamento térmico. Os artigos microcelulares obtidos a partir da composição revelada pela presente invenção possuem uniformidade de distribuição de células na matriz, excelente acabamento superficial e alta resistência mecânica.

[00066] A utilização de haloisita na presente composição de poliolefinas expandidas microcelulares mostra evidente avanço na velocidade de formação e estabilização da estrutura celular, durante o processo de moldagem, resultando em menor nível de colapso e razão de aspecto da célula formada na faixa de 1. Assim, torna-se possível fabricar artigos poliméricos microcelulares, derivados de poliolefinas com haloisita, com melhoramento do isolamento térmico.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica expandida caracterizada pelo fato de compreender:

- (i) 100 pcr de poliolefina;
  - (ii) de 0,1 a 0,5 pcr de antioxidante,
  - (iii) de 0,1 a 80 pcr de agente expensor, poliolefina;
  - (iv) de 0,2 a 20 pcr de haloisita,
- em relação ao total de massa da poliolefina.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a poliolefina é selecionada do grupo que compreende polietileno e seus copolímeros e/ou polipropileno e seus copolímeros, polipropileno ramificado ou enxertado, ou copolímeros de etileno-octeno, bem como misturas dentre os mesmos, blendas compreendendo polipropileno de cadeia linear com polipropileno ramificado, ou mistura entre polipropileno linear com copolímero elastomérico ramificado ou polietileno, ou blendas compreendendo polipropileno ramificado com qualquer outra poliolefina com teores de polipropileno ramificado que podem variar de 10 a 80% do total da blenda.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a poliolefina é uma blenda compreendendo 100 pcr de polipropileno linear e de 10 a 50 pcr de polipropileno ramificado em relação ao total de polipropileno linear.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o antioxidante é uma mistura de antioxidante fosfito e antioxidante fenólico, preferencialmente 2:1 em massa de um fosfito para um fenólico, em quantidade que varia de 0,1 a 0,5 pcr em relação à massa da poliolefina utilizada, preferencialmente 0,15 pcr.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente de expansão é um agente químico e/ou físico, ou

uma mistura entre estes.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizada pelo fato de que o agente químico é selecionado do grupo que compreende compostos orgânicos ou inorgânicos, tais como bicarbonato de sódio, azodicarbonamida, azobisformamida, diazendicarboxamida, ácido succínico, bem como a mistura dentre estes, em quantidade de 0,1 a 15 pcr.

7. Composição de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizada pelo fato de que o agente químico é o azodicarbonamida em quantidade de 3 a 10 pcr.

8. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 5 caracterizada pelo fato de que o agente físico é selecionado do grupo que compreende gás carbônico (CO<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> supercrítico, nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>), butano gasoso ou metano gasoso, bem como a mistura dentre estes, em quantidade de 0,1 a 15 pcr.

9. Composição de acordo com a reivindicação 5 ou 8, caracterizada pelo fato de que o agente físico é o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) em quantidade de 3 a 10 pcr.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 5 caracterizada pelo fato de que o agente de expansão é uma mistura dentre agente químico/químico, químico/físico ou físico/físico que varia de 0,1 a 50% entre os agentes.

11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende de 0,5 a 10 pcr de haloisita na forma de nanotubos e em faixas de granulometria que variam entre 50 e 70 m<sup>2</sup>/g e densidade entre 2 e 3 g/cm<sup>3</sup>.

12. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que compreende opcionalmente de 0,5:1 a 2:1 de agente compatibilizante com característica polar e natureza não iônica, selecionado do grupo que compreende

polipropileno enxertado com anidrido maleico e/ou tensoativos.

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o agente compatibilizante é um tensoativo na proporção 2:1 entre a massa total da haloisita adicionada e o agente compatibilizante.

14. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que compreende opcionalmente um catalizador selecionado do grupo que compreende compostos de óxidos metálicos em quantidade que varia de 0,1 a 7% em relação ao teor de agente de expansão químico utilizado.

15. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que compreende 3% de óxido de zinco.

16. Processo para obtenção de nanocompósito polimérico compreendendo a composição polimérica expandida definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

- (a) Inserir a poliolefina, o antioxidante e a haloisita em uma extrusora;
- (b) Peletizar a mistura obtida na etapa (a);
- (c) Adicionar o agente de expansão à mistura obtida na etapa (b); e
- (d) Moldar a mistura resultante das etapas (a) – (c).

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que na etapa (d) a moldagem ocorre por injeção, preferencialmente por injeção de espumas microcelulares.

18. Processo de acordo com a reivindicação 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que a razão de expansão ocorre de 1,5 a 6 vezes em relação à densidade inicial do nanocompósito não expandido.

19. Nanocompósito polimérico produzido pelo processo

definido em qualquer uma das reivindicações 16 a 18, caracterizado pelo fato de apresentar condutividade térmica entre 0,005 e 0,12  $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$  e densidade aparente entre 0,3 e 0,7 $\text{g.cm}^{-3}$ .

20. Uso do nanocompósito definido na reivindicação 19, caracterizado pelo fato de ser para aplicação em calçados, espumas rígidas e flexíveis, painéis expandidos, embalagens, indústria automotiva, construção civil, aeronáutica e naval bem como em artigos de isolamento térmico.

21. Artigo polimérico caracterizado pelo fato de compreender o nanocompósito polimérico conforme definido na reivindicação 19.

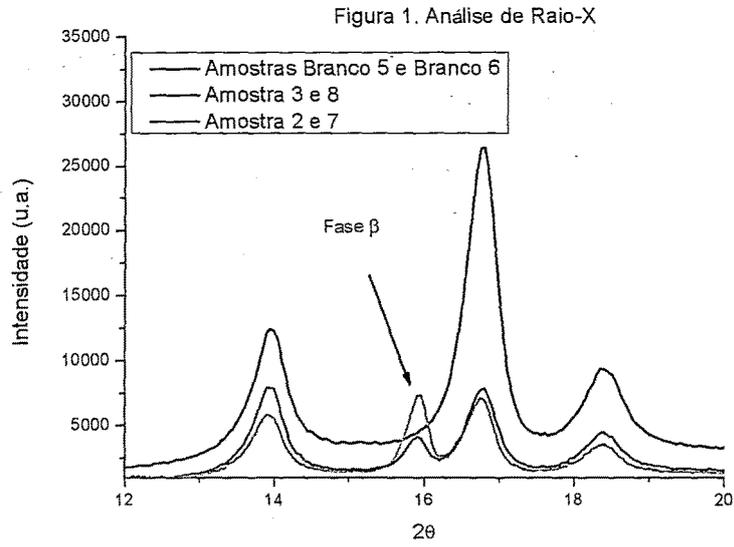


Figura 1

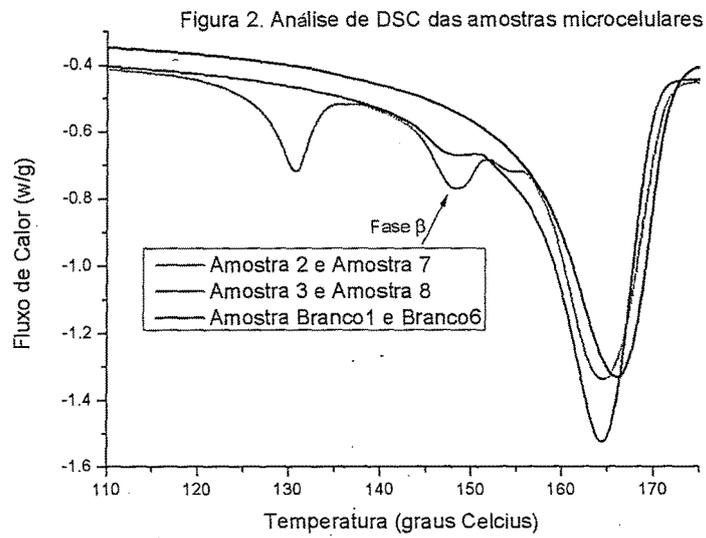


Figura 2

RESUMO

“COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA EXPANDIDA, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO, NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO, USO DO NANOCOMPÓSITO, E, ARTIGO POLIMÉRICO”

A presente invenção descreve uma composição expandida compreendendo nanotubos de haloisita em matrizes poliméricas e um processo de expansão de poliolefinas para a obtenção de nanocompósitos apropriados para moldagem de artigos com alta resistência mecânica, excelente acabamento superficial e reciclabilidade, com melhoramento do isolamento térmico.